

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-236947

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/107  
G03G 9/10

(21)Application number : 08-044604

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 01.03.1996

(72)Inventor : OCHIAI MASAHIKA  
ASANA E MASUMI  
SAITO TSUTOMU

(54) FERRITE CARRIER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an Li-Mn ferrite carrier contg. no harmful element and capable of forming an image having a high image quality.

SOLUTION: This carrier has a basic compsn. consisting of, by mol, 5-15% Li<sub>2</sub>O, 8-30% MnO and 60-90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contains one or more among CaO, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sintering additive by 0.1-1.2wt.% of the amt. of the basic compsn. and has 10-150μm average particle diameter and 10<sup>5</sup>-10<sup>10</sup> Ω.cm volume resistivity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-236947

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/107 9/10			G 0 3 G 9/10 3 2 1	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-44604

(22) 出願日 平成8年(1996)3月1日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 落合 正久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株  
式会社熊谷工場内

(72) 発明者 朝苗 益実

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株  
式会社熊谷工場内

(72) 発明者 齋藤 務

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株  
式会社熊谷工場内

(74) 代理人 弁理士 森田 寛

(54) 【発明の名称】 フェライトキャリア

(57) 【要約】

【課題】 有害元素を含まず、高画質の画像を形成し得るLi-Mn系のフェライトキャリアを提供する。

【解決手段】 モル比にてLi<sub>2</sub>O 5~15%、MnO 8~30%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60~90%の基本組成を有し、この基本組成に対し焼結促進剤としてCaO、Na<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1種以上を0.1~1.2重量%を添加し、平均粒径10~150μm、体積固有電気抵抗を10<sup>5</sup>~10<sup>10</sup>Ω・cmに形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル比にて  $\text{Li}_2\text{O}$  5～15%、 $\text{MnO}$  8～30%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  60～90%の基本組成を有し、この基本組成に対し焼結促進剤として  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の1種以上を0.1～1.2重量%を添加し、平均粒径10～150 $\mu\text{m}$ 、体積固有電気抵抗を  $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  に形成したことを特徴とするフェライトキャリア。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザビームプリンタ、乾式複写機などの画像形成装置における画像担体の表面に形成された静電荷像を現像する際に使用される二成分系現像剤を構成する磁性キャリアに関するものであり、特に画質の向上が可能である  $\text{Li}-\text{Mn}$  系フェライトキャリアに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来電子写真法を応用したプリンタ、ファクシミリ等においては、例えば円筒状に形成した感光体ドラム上に情報に対応した静電荷像を形成し、感光体ドラムと対向して設けた永久磁石部材を内蔵する現像ロールにより、磁性現像剤を吸着搬送し、現像領域において磁気ブラシを形成すると共に、この磁気ブラシによって前記感光体ドラム上の静電荷像形成面を摺擦し、トナー像として顕像化する。そしてこの顕像化したトナー像を記録紙に転写した後、熱定着するのが最も一般的な手段である。

【0003】 上記の現像方法において使用される磁性現像剤としては、トナーのみからなる一成分系現像剤と、トナーと磁性キャリアとの混合粉体である二成分系現像剤とがある。二成分系現像剤を使用する現像方法においては、トナーと磁性キャリアとを所定の比率で混合し、両者を摩擦帯電させて、所定の極性に帯電したトナーのみを、感光体ドラムの表面に形成された静電荷像に付着させて可視像とするのである。

【0004】 上記の二成分系現像剤には、一般的に連続現像における画像品質の安定性、維持性が要求される。そのためには、トナーに対する磁性キャリアの帯電付与能力および現像剤抵抗を適正範囲内に維持する必要があるが、現像初期における帯電付与能力および現像剤抵抗が、長時間使用後においても変化しないことが望ましい。

【0005】 次にトナーとしては結着樹脂中に染料、顔料などの着色剤や、磁性粉、電荷制御剤、ワックスなどの各種の機能性添加剤を混合分散させて粉碎した微粉末が使用されている。一方磁性キャリアとしては鉄粉またはフェライト粉が多用されている。このようなトナーと磁性キャリアとの混合粉体である現像剤における帯電付与能力および抵抗を安定した状態に維持することを目的として、従来からトナーについては結着樹脂、電荷制御

剤、その他の添加剤の設計や選択が検討されると共に、磁性キャリアについては鉄粉の酸化処理法、フェライトの構成材料、更にはこれら磁性粉の表面性状、被覆材料およびその処理方法などが種々検討されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記磁性キャリアのうち鉄粉キャリアは表面に適当な処理（例えば酸化処理）を施して使用されるが、長時間使用すると粒子の表面が物理的にあるいは化学的に変化してトナーが付着（トナーズベント）し、帯電付与能力が低下してしまったり、あるいは使用環境の湿度に敏感となって画像の鮮明度が低下することがあり、寿命が短いという欠点がある。

【0007】 一方フェライトキャリアは鉄粉キャリアと比較して化学的に安定であると共に、使用中における抵抗の変化が少なく、更に見掛け密度が鉄粉キャリアの約2/3である等の利点を有することから実用化が進められてきた。

【0008】 フェライトキャリアは適当な金属酸化物と鉄酸化物との完全混合物から構成されており、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ca}$ 等の酸化物と、3価の鉄酸化物との焼結体である。このようなフェライトキャリアとしては種々の組成のものが知られているが、 $\text{Ni}-\text{Zn}$ 系フェライト、 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 系フェライト、 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 系フェライトが一般的である。

【0009】 しかしながら、これらのフェライトキャリア中には $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 等の人体に有害な元素が含有されることから、廃棄物として処理される際には法的規制を受けるなどの実用上の面で問題がある。この点  $\text{Li}-\text{Mn}$  系フェライトキャリアは上記のような法的規制を受けることがないため、近年において注目されてはいるものの、組成も含めて、最適現像条件が確立されてなく、高画質の画像を安定して形成することが困難であるという問題点がある。

【0010】 本発明は、上記従来技術に存在する問題点を解決し、有害元素を含まず、高画質の画像を形成し得る  $\text{Li}-\text{Mn}$  系のフェライトキャリアを提供することを課題とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、本発明においては、モル比にて  $\text{Li}_2\text{O}$  5～15%、 $\text{MnO}$  8～30%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  60～90%の基本組成を有し、この基本組成に対し焼結促進剤として  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の1種以上を0.1～1.2重量%を添加し、平均粒径10～150 $\mu\text{m}$ 、体積固有電気抵抗を  $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  に形成する、という技術的手段を採用した。

【0012】 本発明における  $\text{Li}-\text{Mn}$  系フェライトキャリアは、結晶学的にはスピネル型結晶構造を有するものであり、具体的には、モル比で  $\text{Li}_2\text{O}$  5～15%、 $\text{MnO}$  8～30%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  60～90%の基本組成

を有する。Li, Oは、5%未満であるとトナーを充分に帯電させることができず、また体積固有電気抵抗が高くなりすぎるため画像濃度が低下し、更にエッジ効果が強すぎてベタ黒濃度が不均一となるため好ましくない。一方Li, Oが15%を超えると、体積固有電気抵抗が低くなりすぎて、キャリア付着が生じ易くなるため不都合である。

【0013】次にMnOは、8%未満であると、飽和磁化が低くなるのでキャリア付着が生じ易くなり、一方30%を超えると、飽和磁化が高すぎて、磁気ブラシによる像担持体に対する摺擦力が強くなりすぎ、ブラシマークが生じ易いため、何れも好ましくない。更にFe, Oは、60%未満であると、飽和磁化が低くなって画像濃度が低下すると共に、キャリア付着が生じ易くなり、一方90%を超えると、飽和磁化が高くなりすぎて、ブラシマークを生じ易いため、何れも好ましくない。

【0014】本発明において使用するLi-Mn系フェライトキャリアは、焼結密度の向上を図り、もって均質な粒子表面形態を得るために、前記の基本組成に、焼結促進剤としてCaO, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の内の金属酸化物を単独または複合で0.1~1.2重量%を添加させる。

【0015】この場合において、焼結促進剤としては上記の他に、例えば、CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>などの加熱により金属酸化物となり得る金属化合物であってもよい。上記焼結促進剤の添加量が0.1重量%未満では焼結促進作用が期待できず、一方1.2重量%を超えると、異常結晶粒成長が発生するため好ましくない。添加量の好ましい範囲は0.3~0.7重量%である。

【0016】本発明において、Li-Mn系フェライトキャリア粒子は、その平均粒径（振動篩法によって得られた各粒子の重量百分率（粒度分布）から算出）が10~150μmの範囲内にあることが望ましく、特殊な静電記録などの用途の場合を除いては、粒径が10μm未満の場合にはキャリアが感光体表面に付着しやすくなり、一方、粒径が150μmを超える場合には、画像そのものが粗となり好ましくない。より好ましくは30~100μmの範囲である。

【0017】本発明において、上記フェライトキャリアは、その飽和磁化値は40emu/g以上であることが望ましい。飽和磁化値が40emu/gより小さい場合には現像剤支持手段への吸着力が低下するために、キャリア付着が生じやすくなり、画像上に白抜けなどの欠陥を生じ不都合である。さらには、 $\sigma_{1000}$ （1000Oeの磁界中で測定した磁化の値）が40emu/g以上であることが望ましい。

【0018】本発明において、上記フェライトキャリアは、その体積固有電気抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内であることが望ましい。これは体積固有電気抵抗が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、磁気ブラシからキャリアが離脱

し易くなり、画像担体の表面への付着を招いてしまい、一方 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、エッジ効果が強まり、ベタ黒画像濃度が不均一となるからである。

【0019】なお上記体積固有電気抵抗値は、キャリア粒子の表面に樹脂被覆層を形成することによって調整することができる。このような樹脂被覆層を形成する材料としては、スチレン-アクリル系共重合体、シリコン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。そして上記樹脂被覆層は、体積固有電気抵抗を上記範囲に収めるためにキャリア粒子の表面に薄く、またはキャリア粒子の表面が一部露出するように形成するのが好ましく、このためには樹脂材料をキャリア粒子100重量部に対して0.5~2.0重量部添加するとよい。

【0020】樹脂の被覆法としては、例えば樹脂をトルエン、キシレン等の溶剤に希釈し、流動床法、スプレー法または浸漬法等により樹脂溶液をキャリア粒子表面に塗布し、次いで溶剤を揮発させればよい。なお樹脂被覆層の内部および/または表面に種々の添加物（カーボンブラック、金属またはその酸化物等の導電材、シリカ、アルミナ、酸化チタン、タルク等の無機物質、ニグロシン染料、含金属アゾ染料、トリフェニルメタン系染料、アルキルサリチル酸金属錯体等）などを添加してもよい。

【0021】本発明において、上記フェライトキャリアの保磁力が500eを超える場合には、粒子そのものが永久磁石の性質を持ち、現像剤支持手段等に強く付着して現像に直接寄与するトナーの流動性を悪くするために、画像ムラが発生し良好な画像は得られなくなるので、その保磁力は500e以下であることが望ましい。

【0022】また上記フェライトキャリアには長寿命につながることから耐摩耗性が必要である。フェライト粒子の破壊強度は5000g/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。

【0023】本発明のLi-Mn系フェライトキャリアは、例えば次のような方法によって製造することができる。最初に、所定量の金属酸化物と酸化鉄（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）および添加物としてCaO, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1種以上を0.1~1.2重量%を秤量して混合する。次に、得られた混合物を800~1000℃の範囲で数時間仮焼し、その後数μm以下の粒径に粉碎する。得られた粉碎粉は、必要に応じて粘結剤を加えてから、加熱雰囲気中で噴霧乾燥して造粒する。得られた球状粒子は1100~1300℃の温度で焼結し、次いで解砕および分級を行ってLi-Mn系フェライトキャリアが得られる。

【0024】次に先に述べた物性値の測定方法を記す。飽和磁化値（ $\sigma$ ）は振動試料型磁力計（東英工業社製VSM-3型）により最大10kOeの磁場中で測定できる。体積固有電気抵抗（R）は、テフロン（登録商標）製の直径3.04mmのシリンダー中に約2mmの厚さに

試料を挿入し、約200gの荷重を加え、両電極間に200V/cmの直流電圧を印加し測定した。

【0025】

【発明の実施の形態】まず表1に示すモル比のLi, O, MnO, Fe, O, と、これらの総量に対して表1に示す添加物を秤量して、ボールミルにより混合した。得られた混合粉を900°Cの温度で2時間仮焼し、仮焼した試料はアトライターにより粉碎した。粉碎後の平均粒径は約0.7μmであった。次いで、粉碎した試料に粘結剤としてP. V. A (ポリビニルアルコール) を0.5~1.0重量%加え、スプレードライヤーにより噴霧乾燥して造粒した。得られた造粒粉をアルミ製の容器に入れて1250°Cの温度で焼成し、更に解砕および分級し平均粒径約40μmのフェライトキャリアを得た。

【0026】次にトナーは下記の要領で作製した。すなわち重量部でビスフェノールA型ポリエステル(結着樹脂; Mw=19,600, Mn=2,000)87部、カーボンブラック(着色剤; 三菱化成製 #50)10部、ポリプロピレン(離型剤; 三洋化成製 TP32)2部、電荷制御剤(日本化薬製 カヤチャージ T-2N)1部を乾式混合する。それを150°Cに加熱した2軸ルーターにて熔融混練した後に冷却し、冷却物を機械式粉碎機にて開口径1mmの金網を通過する程度まで粗粉碎し、次いで風力式粉碎機・ジェットミルで微粉碎した。これを風力式分級機(アルビネ社製 100MZ R)で体積平均粒径が約10μmとなるように分級し、負帯電性の粉末を調整した。この粉末に疎水性シリカ(流動化剤; 日本アエロジル社製 アエロジル R972)0.5部を添加し、トナーとした。このトナーの摩擦帯電量は-27.8μc/g、体積固有電気抵抗は10<sup>14</sup> Ω・cmであった。

Ω・cmであった。

【0027】体積固有電気抵抗(R)は、テフロン(登録商標)製の直径3.04mmのシリンダー中に約2mmの厚さに試料を挿入し、約200gの荷重を加え、両電極間に4kV/cmの直流電圧を印加し測定した。摩擦帯電量(Tribo-Electrostatic Charge; TEC)は、市販の摩擦帯電量測定器(東芝ケミカル社製 TB-200型)を用いて、フェライトキャリアとトナーの組み合わせによる摩擦帯電量を測定して得られた値である。トナーの平均粒径(体積基準)の測定には、同じく市販されているコールターカウンターモデルTA-II型(コールターカウンター社製)を用いた。

【0028】上記トナーを前記の磁性キャリアと混合して、トナー濃度5重量%の二成分系の磁性現像剤とし、画像形成を行い、画像評価した結果を表1に併記する。この場合、感光体ドラムはOPCにより形成し、表面電位-650V、周速60mm/秒とした。現像ロールは永久磁石部材(4極非対称着磁、現像用主磁極の表面磁束密度800G、他の磁極の表面磁束密度700G)と、SUS304製、外径20mmのスリーブ(150r.p.m.)とにより形成した。

【0029】なお現像ギャップは0.4mm、ドクターギャップは0.3mmとし、スリーブからバイアス電圧として、直流-550Vを印加して画像形成を行った。得られたトナー像は普通紙にコロナ転写後、オイルレスタイプの熱ロール定着(定着温度180°C、線圧1kg/cm)を行った。環境条件は20°C、60%R. H. であった。

【0030】

【表1】

No	組 成 (モル%)			添 加 物		特 性			画 質		
	Li <sub>2</sub> O	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	種 類	重量%	R ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\sigma_{1900}$ ( $\text{emu/g}$ )	形状 係数	画像 濃度	地カ ブリ	附着 付着
1	9	18	73	CaO	—	$1 \times 10^8$	57	1.20	1.20	0.25	△
2	"	"	"	"	0.1	$1 \times 10^8$	57	1.15	1.35	0.05	○
3	"	"	"	"	0.3	$2 \times 10^8$	59	1.12	1.38	0.07	○
4	"	"	"	"	0.7	$2 \times 10^8$	61	1.10	1.39	0.03	○
5	"	"	"	"	1.0	$5 \times 10^8$	60	1.08	1.41	0.05	○
6	"	"	"	"	1.3	$5 \times 10^8$	55	1.07	1.15	0.27	○
7	"	"	"	Na <sub>2</sub> O	0.5	$2 \times 10^8$	57	1.10	1.38	0.06	○
8	"	"	"	SiO <sub>2</sub>	"	$5 \times 10^8$	59	1.08	1.41	0.10	○
9	"	"	"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	$7 \times 10^8$	61	1.12	1.42	0.10	○
10	"	"	"	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	$8 \times 10^8$	62	1.05	1.40	0.08	○
11	"	"	"	CaO	0.5	$4 \times 10^8$	60	1.08	1.38	0.05	○
12	"	"	"	SiO <sub>2</sub>	0.5	$2 \times 10^8$	61	1.05	1.35	0.03	○
13	6	30	64	Na <sub>2</sub> O	0.5	$2 \times 10^8$	50	1.10	1.39	0.05	○
14	"	"	"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	$2 \times 10^8$	50	1.10	1.39	0.05	○
15	"	"	"	SiO <sub>2</sub>	"	$5 \times 10^8$	49	1.12	1.39	0.04	○
15	"	"	"	CaO	"	$7 \times 10^7$	51	1.15	1.41	0.07	○

【0031】表1において、画像濃度はマクベス濃度計によって測定した反射光学密度である。また地カブリは、印字後の画像の白色部と印字前の白紙との濃度差であり、日本電色工業製測色色差計による測定値である。なお地カブリは0.05以下であれば良好と認められる。またキャリア付着についての評価記号は、○：優、△：稍劣を各々表している。

【0032】また表1における形状係数は次のようにして測定したものである。すなわち、平滑なガラス板上に1層の粒子を固定し、光学顕微鏡を介して画像を画像処理装置（例えばニレコ製ルーゼックス）に導入し、投影像の個別の周囲長および投影面積を測定し、（周囲長）<sup>2</sup> / （投影面積）× 1 / 4πを計算する。そして粒子1000個について計算し、その最大頻度のピーク値をその粒子の形状係数とする。この場合、表面の平滑な球は、形状係数が1.00となる。なお表1中のRは体積固有電気抵抗を表している。

【0033】表1において、No.1のCaOを添加しないものにおいては画像濃度が低いと共に、地カブリおよびキャリア付着の発生が認められる。なおNo.1のものは粒子表面が粗になっており（凹凸が形成されてい

る）、形状係数の値が若干大である。このものを1300℃以上で焼結すれば表面を平滑にすることができる（形状係数1.07）、体積固有電気抵抗が例えば $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のように大になってしまうので好ましくない。またNo.6のものはCaOの量が多いために、表面が平滑でありかつキャリア付着は認められないものの、画像濃度が低くかつ地カブリの発生が認められる。

【0034】これに対してNo.2～5のものは、適量のCaOの添加により、表面が平滑であり（形状係数が1.15以下）かつ低抵抗のものが得られるので、画像濃度が高く、かつ地カブリおよびキャリア付着のない高画質の画像が得られている。なおNo.7～15のものは夫々添加物および組成を代えたものであるが、何れも高画質の画像が得られていることが認められる。

【0035】

【発明の効果】本発明は以上記述のような構成および作用であるから、有害元素を含まないLi-Mn系のフェライトキャリアに焼結促進剤としての添加物を適量添加することにより、高画質の画像を形成できるという効果がある。